

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/524748

Rec'd PCT/PTO 15 FEB 2005

#9

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 28 AUG 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 37 579.8

Anmeldetag:

16. August 2002

Anmelder/Inhaber:

Bayer CropScience AG, Monheim/DE

Erstanmelder: Bayer AG, Leverkusen/DE**Bezeichnung:**

Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid

IPC:

C 07 C 51/60

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hübinger

Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid (Benzol-1,2-dicarbonsäure-dichlorid) aus Phthalsäureanhydrid.

Es ist bereits bekannt, dass Phthalsäuredichlorid aus Phthalsäureanhydrid durch Umsetzung mit geeigneten Mitteln zur Einführung von Chlor („Chlorierungsmitteln“) hergestellt werden kann.

So erhält man beispielsweise Phthalsäuredichlorid durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Trichlormethan oder Tetrachlormethan in Gegenwart von Zinkchlorid (vgl. US 2,051,096). Diese Umsetzung erfordert jedoch sehr hohe Temperaturen; außerdem sind Trichlormethan bzw. Tetrachlormethan heute für industrielle Belange sehr problematische Reaktionskomponenten.

Man kann Phthalsäuredichlorid auch durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Thionylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid erhalten (vgl. J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 206-208). Auch diese Umsetzung erfordert sehr hohe Temperaturen. Ausbeute und Qualität des Produktes sind bei dieser Methode nicht ganz zufriedenstellend.

Weiter kann man Phthalsäuredichlorid auch durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phosphor(V)-chlorid (Phosphorpentachlorid) erhalten (vgl. Can. J. Chem. 1970, 48, 3566-3571). Auch hierbei ist die Ausbeute an dem gewünschten Produkt sehr unbefriedigend.

Als weitere Möglichkeit zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid ist die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Trichlormethylisocyaniddichlorid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid bekannt (vgl. DE-A 20 36 171). Hierbei fällt jedoch Chlorcarbonylisocyaniddichlorid als Koppelprodukt an.

Schließlich ist auch die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Phosgen in Chlorbenzol in Gegenwart von N,N-Dimethyl-formamid als Möglichkeit zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid bekannt (vgl. US 3,810,940). Auch hierbei ist die Ausbeute an dem gewünschten Produkt nicht ganz zufriedenstellend.

5

Es bestand also die Aufgabenstellung, ein für die industrielle Realisierung geeignetes Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch welches Phthalsäuredichlorid aus einem gut zugänglichen Ausgangsstoff wie z.B. Phthalsäureanhydrid, unter Verwendung wohlfeiler Hilfsstoffe, unter vertretbarem Energieaufwand, und unter Vermeidung des Anfallens größerer Mengen an Koppelprodukten, in sehr guten Ausbeuten erhalten werden kann.

10

15

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ausgehend von Phthalsäureanhydrid bei Verwendung von Phosgen als Mittel zur Einführung von Chlor und einem Hilfsstoff aus der Reihe der N,N-Dialkyl-formamide sowie einem inerten Verdünnungsmittel das gewünschte Produkt Phthalsäuredichlorid in hohen Ausbeuten und in sehr guter Qualität erhalten werden kann, wenn man das Eindosieren von Phosgen und N,N-Dialkyl-formamid nicht in einem Zug durchführt, sondern beide Komponenten jeweils kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ zudosiert.

20

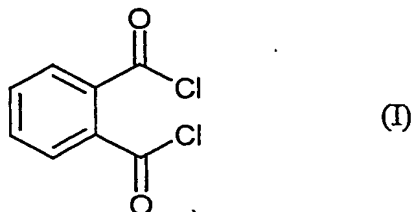
Im Sinne der Erfindung heißt kontinuierlich, dass die jeweilige Reaktionskomponente (Phosgen und/oder N,N-Dialkyl-formamid) ständig gleichmäßig über die gesamte Reaktionszeit in das Reaktionsgemisch eindosiert wird.

25

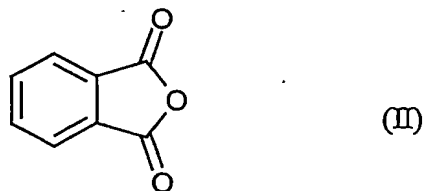
Im Sinne der Erfindung heißt „semi-kontinuierlich“, dass die jeweilige Reaktionskomponente (Phosgen und/oder N,N-Dialkyl-formamid) portionsweise, auf definierte Zeitabschnitte verteilt in das Reaktionsgemisch eindosiert wird. Dabei sind die einzelnen Portionen bevorzugt gleich groß und die einzelnen Zeitabschnitte bevorzugt gleich lang.

30

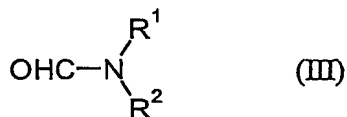
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid der Formel (I)



5 in dem man Phthalsäureanhydrid der Formel (II)



mit Phosgen in Gegenwart eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III)



10

in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl stehen,

und in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen

15

20°C und 150°C umgesetzt,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Mengen des Phosgens und des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) jeweils unabhängig voneinander kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert werden.

20

Nach Durchführung der Umsetzung kann das gewünschte Produkt durch Destillation in hoher Ausbeute und in sehr guter Qualität erhalten werden.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren aus Ausgangsstoff einzusetzende Phthalsäureanhydrid der Formel (II) ist eine bekannte, handelsübliche Syntheschemikalie.

Das als Mittel zu Einführung von Chlor eingesetzte Phosgen ist ebenfalls bekannt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) durchgeführt. In dieser Formel (III) stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl.

10

Als Beispiele für N,N-Dialkyl-formamide der Formel (III) seien genannt:

N,N-Dimethyl-formamid, N,N-Diethyl-formamid, N,N-Di-n-propyl-formamid, N,N-Diisopropyl-formamid, N,N-Di-n-butyl-formamid und N,N-Diisobutyl-formamid.

15

Die N,N-Dialkyl-formamide sind bekannte organische Syntheschemikalien bzw. Reagenzien.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen vor allem in Betracht: Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol. Toluol und Chlorbenzol werden als Verdünnungsmittel besonders bevorzugt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann innerhalb eines relativ großen Temperaturbereichs durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 40°C und 120°C , insbesondere zwischen 55°C und 100°C durchgeführt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 10 bar – durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Phthalsäureanhydrid der Formel (II) im allgemeinen zwischen 1,2 Mol und 2,5 Mol, vorzugsweise zwischen 1,4 Mol und 2,2 Mol Phosgen, und ferner zwischen 0,01 Mol und 0,20 Mol, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,10 Mol N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Phthalsäureanhydrid in einem inerten Verdünnungsmittel vorgelegt, und die Mischung wird auf die Umsetzungstemperatur aufgeheizt.

Dann werden das Phosgen und das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) jeweils entweder kontinuierlich über die ganze Umsetzungszeit verteilt oder „semi-kontinuierlich“, d.h. auf etwa gleich lange Zeitabschnitte verteilt und entsprechend der Zahl dieser Zeitabschnitte auf etwa gleich große Portionen unterteilt, portionsweise eindosiert.

In einer bevorzugten Variante wird sowohl das Phosgen als auch das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) kontinuierlich eindosiert.

In einer anderen bevorzugten Variante wird sowohl das Phosgen als auch das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert.

In einer weiteren bevorzugten Variante wird das Phosgen kontinuierlich eindosiert, während das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

In einer weiteren bevorzugten Variante wird das Phosgen auf mehrere Portionen verteilt „semi-kontinuierlich“ eindosiert, während das N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) kontinuierlich eindosiert wird.

Besonders vorteilhaft ist jeweils eine Umsetzungsdauer von 5 bis 15 Stunden (in Abhängigkeit von der Ansatzgröße), wobei vorteilhaft alle 15 bis 90 Minuten eine Zugabe des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) erfolgt und das Phosgen kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

- 5

Nach Ende der Zugabe von Phosgen und N,N-Dialkyl-formamid der Formel (III) wird die Reaktionsmischung vorteilhaft noch 1 bis 2 Stunden bei der angegebenen Umsetzungstemperatur gehalten und anschließend durch Destillation unter vermindertem Druck aufgearbeitet.

10

Das erfindungsgemäße Herstellen von Phthalsäuredichlorid wird in den nachstehenden Beispielen beschrieben, welche die obige Beschreibung weiter illustrieren. Die Beispiele sind jedoch nicht in einschränkender Weise zu interpretieren.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 150 ml Toluol aufgenommen, und die Mischung wird auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 6 Stunden lang jede Stunde 0,8 g (5 mMol) – Gesamtmenge: 5,6 g – N,N-Dibutyl-formamid und 19,8 g (0,2 Mol) – Gesamtmenge: 138,5 g – Phosgen eindosiert (insgesamt 7 Portio-
10 nen beginnend mit Stunde 0). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 70°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen und Verdünnungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

15 Man erhält 184 g (91 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 123°C (bei 8 mbar).

Beispiel 2

20 148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 250 ml Chlorbenzol aufgenommen, und die Mischung wird auf 75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 1,6 g N,N-Dibutyl-formamid (Gesamtmenge: 11,2 g, 71 mMol) Phosgen in einem gleichmäßigen Strom eingeleitet, wobei jeweils in etwa 45 Minuten etwa 28 g Phosgen eindosiert werden. Jeweils nach etwa 45 Minuten werden 1,6 g N,N-Di-
25 butyl-formamid zur Mischung gegeben bis die Gesamtmenge verbraucht ist (Phosgen: insgesamt 198 g, 2,0 Mol). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 75°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen wird dann durch Ein-
30 leiten von Stickstoff weitgehend entfernt, und das Verdünnungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Man erhält 176 g (87 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 112°C (bei 4 mbar).

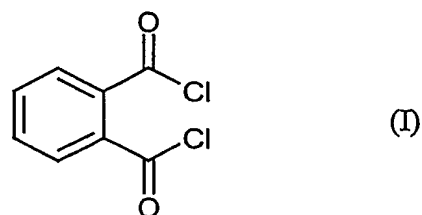
Beispiel 3

148 g (1,0 Mol) Phthalsäureanhydrid werden in 250 ml Chlorbenzol aufgenommen, und die Mischung wird auf 75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 0,75 g N,N-Dimethyl-formamid (Gesamtmenge: 5,2 g, 71 mMol) Phosgen in einem gleichmäßigen Strom eingeleitet, wobei jeweils in etwa 45 Minuten etwa 28 g Phosgen eindosiert werden. Jeweils nach etwa 45 Minuten werden 0,75 g N,N-Dimethyl-formamid zur Mischung gegeben, bis die Gesamtmenge verbraucht ist (Phosgen: insgesamt 198 g, 2,0 Mol). Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 75°C nachgerührt. Überschüssiges Phosgen wird dann durch Einleiten von Stickstoff weitgehend entfernt und das Verdünnungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Das als Rückstand erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

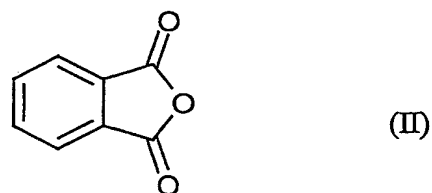
Man erhält 184 g (91 % der Theorie) Phthalsäuredichlorid vom Siedepunkt 112°C (bei 4 mbar).

Patentansprüche

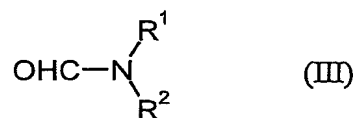
1. Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid der Formel (I)



in dem man Phthalsäureanhydrid der Formel (II)



mit Phosgen in Gegenwart eines N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III)



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl stehen,

und in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C umgesetzt,

dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Mengen des Phosgens und des N,N-Dialkyl-formamids der Formel (III) jeweils unabhängig voneinander kontinuierlich oder „semi-kontinuierlich“ eindosiert werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das N,N-Di-alkyl-formamids der Formel (III) kontinuierlich eindosiert wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das N,N-Di-alkyl-formamids der Formel (III) „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosgen kontinuierlich eindosiert wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosgen „semi-kontinuierlich“ eindosiert wird.

Verfahren zum Herstellen von Phthalsäuredichlorid

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Phthalsäuredichlorid (Benzol-1,2-dicarbonsäure-dichlorid) aus Phthalsäureanhydrid durch Umsetzung mit Phosgen in Gegenwart eines N,N-Dialkyl-formamids.